

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-17159

⑬ Int. Cl. 5

C 07 C 255/08  
B 01 J 23/88  
27/186

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月22日

Z 7327-4H  
Z 8017-4G  
Z 6750-4G\*

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全12頁)

⑮ 発明の名称 パラフィンのアンモ酸化法およびその触媒系

⑯ 特 願 平1-50929

⑯ 出 願 平1(1989)3月2日

優先権主張 ⑯ 1988年5月16日 ⑯ 米国(US) ⑯ 194665

⑰ 発明者 リンダ クレア グレ アメリカ合衆国 オハイオ州 44124 リンドハースト  
イザー サンヴィユー アベニュー 1571⑯ 出願人 ザ スタンダード オ アメリカ合衆国 オハイオ州 44115 クリーヴランド  
イル カンパニー サウスウェスト プロスペクト アベニュー 101番 ミ  
ツドランド ビルディング

⑯ 代理人 弁理士 中村 稔 外7名

最終頁に続く

## 明細書

1. 発明の名称 パラフィンのアンモ酸化法およびその触媒系

Bの1種またはそれ以上であり;

TはZn、B、Nb、Ta、Fe、Co、Ni、Cu、Mn、  
Tiおよび希土類の1種またはそれ以上であり、

## 2. 特許請求の範囲

(1)  $C_1 \sim C_3$ 、パラフィンを $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノニトリルにアンモ酸化する方法であって、反応域中で、前記パラフィンをアンモニア、分子酸素および、場合により不活性気体希釈剤との混合物で気相において、第1触媒組成物と第2触媒組成物との密接粒子混合物と接触させることを含み、反応域に対する前記フィードが2~16の範囲内のパラフィン:NH<sub>3</sub>のモル比および1~10の範囲内のパラフィン:O<sub>2</sub>のモル比を持ち、前記第1触媒組成物が希釈剤/担体0~99重量%並びに実験式:

 $B_1 \cdot V \cdot L \cdot M \cdot T \cdot O_x$  式(1)

(式中、

LはK、C<sub>6</sub>、R<sub>1</sub>およびTの1種またはそれ以上であり;

MはMo、W、Cr、Ge、Sb、Sn、P、Pbおよび

 $a = 1 \sim 2.5$  $b = 1 \sim 5.0$  $\ell = 0 \sim 1$  $m = 0.1 \sim 2.0$  $t = 0 \sim 2.0$  であり、 $x$ は触媒中の他の元素の酸化状態により決定され、 $(a + b) : (\ell + m + t) = 2.0 : 1 \sim 1 : 5$  $a : b = 1 : 5 \sim 5 : 1$  であり、

Mo:Vの原子比は0~&lt;1.0である)

により示される比率で酸素および陽イオン成分を有する触媒100~1重量%であり、前記第2触媒組成物は希釈剤/担体0~99重量%並びに実験式:

 $B_{1-x}Fe_{1-x}Mo_{1-x}V_xD_xE_xF_xG_xO_x$  式(2)

(式中、

Dはアルカリ金属、Sm、Agの1種またはそれ

以上であり、

EはMn、Cr、Cu、Zn、Cd、Laの1種またはそれ以上であり、

FはP、As、Sb、Te、W、B、Sn、Pb、Seの1種またはそれ以上であり、

GはCo、Ni、アルカリ土類金属の1種またはそれ以上であり、

Kは0.1～1.2、Lは0.01～1.2、Vは0～0.5、dは0～0.5、eは0～1.0、fは0～1.0、gは0～1.2であり、

v + k + L + d + e + f + g ≤ 2.4であり、  
xは存在する他の元素の原子価要件により決定される数である)

により示される比率で酸素および陽イオン成分を有する触媒100～1重量%であり、前記第1触媒組成物と前記第2触媒組成物との前記混合物中の重量比が0.001～2.5の範囲内にある方法。

(2) パラフィン:NH<sub>3</sub>のモル比が3～7の範囲内にある、請求項(1)記載の方法。

(3) パラフィン:O<sub>2</sub>のモル比が1.5～5の範囲内にある、請求項(1)記載の方法。

(4) パラフィン:O<sub>2</sub>のモル比が1.5～5の範囲内にある、請求項(2)記載の方法。

(5) 反応域に対するフィード中のO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>とのモル比が1～1.0の範囲内にある、請求項(1)記載の方法。

(6) 反応域に対するフィード中の不活性気体希釈剤とパラフィンとのモル比が0～5の範囲内にある、請求項(1)記載の方法。

(7) パラフィンがプロパンまたはイソブタンである、請求項(1)記載の方法。

(8) パラフィンがプロパンである、請求項(1)記載の方法。

(9) パラフィンがプロパンまたはイソブタンである、請求項(2)記載の方法。

(10) パラフィンがプロパンである、請求項(4)記載の方法。

(11) プロパンのアクリロニトリルへのアンモ酸化に適する触媒混合物であって、第1触媒組成物

と第2触媒組成物との密接粒子混合物を含み、前記第1触媒組成物が希釈剤/担体0～99重量%並びに実験式：

Bi<sub>x</sub>V<sub>y</sub>L<sub>z</sub>M<sub>w</sub>T<sub>x</sub>O<sub>x</sub> 式(1)

(式中、

LはK、C<sub>6</sub>、R<sub>2</sub>およびT<sub>2</sub>の1種またはそれ以上であり；

MはMo、W、Cr、Ge、Sb、Sn、P、PbおよびBの1種またはそれ以上であり；

TはZn、B、Nb、Ta、Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Tiおよび希土類の1種またはそれ以上であり、

a = 1～2.5

b = 1～5.0

L = 0～1

m = 0.1～2.0

t = 0～2.0であり、

xは触媒中の他の元素の酸化状態により決定され、

(a + b):(L + m + t) = 2.0:1～1:5

a:b = 1:5～5:1であり、

Mo:Vの原子比は0～<1.0である)

により示される比率で酸素および陽イオン成分を有する触媒100～1重量%であり、前記第2触媒組成物は希釈剤/担体0～99重量%並びに実験式：

Bi<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Mo<sub>z</sub>V<sub>w</sub>D<sub>x</sub>E<sub>y</sub>F<sub>z</sub>G<sub>w</sub>O<sub>x</sub> 式(2)

(式中、

Dはアルカリ金属、S<sub>2</sub>、Agの1種またはそれ以上であり、

EはMn、Cr、Cu、Zn、Cd、Laの1種またはそれ以上であり、

FはP、As、Sb、Te、W、B、Sn、Pb、Seの1種またはそれ以上であり、

GはCo、Ni、アルカリ土類金属の1種またはそれ以上であり、

kは0.1～1.2、Lは0.01～1.2、vは0～0.5、dは0～0.5、eは0～1.0、fは0～1.0、gは0～1.2であり、

v + k + L + d + e + f + g ≤ 2.4であり、

xは存在する他の元素の原子価要件により決

定される数である)

により示される比率で酸素および陽イオン成分を有する触媒 100~1 重量% であり、前記第 1 触媒組成物と前記第 2 触媒組成物との前記混合物中重量比が 0.001~2.5 の範囲内にある触媒混合物。

02 m が 2~10 である、請求項(11)記載の混合物。

03 m が 3~7 である、請求項(11)記載の混合物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は 3~5 個の炭素原子を持つパラフィン、殊に 3~4 個の炭素原子を持つパラフィンを、 $\beta$ -不飽和モノニトリルに接触アンモ酸化する改良法に関する。イソブタンのメタクリロニトリルへの、および、殊にプロパンのアクリロニトリルへのアンモ酸化が最も重要である。

プロピレンとプロパンとの間の価格差のために、プロパンをアクリロニトリルに転化する実行可能な接触法の開発に対して経済的動機が存在する。

プロパンをアクリロニトリルへアンモ酸化する効率的な方法の開発に対する従来技術の以前の試みは不十分な収率またはフィードに対するハロゲンプロモーターの添加を必要とする方法を生じた。後者の方法は特定の耐食性材料で作った反応器を必要とするだけでなく、またプロモーターの定量的回収を必要とする。従って追加のコストがプロパン/プロピレン価格差の利点を排除する。

従って本発明の目的はパラフィンを不飽和モノニトリルへアンモ酸化する改良法を提供すること

である。

本発明の他の目的はそのような方法に対する新触媒系を提供することである。

なお他の目的はハロゲンプロモーターを使用しないで低級パラフィンから不飽和モノニトリルを製造する改良された接触アンモ酸化法を提供することである。

本発明の他の目的、並びに観点、特徴および利点は以下の開示および特許請求の範囲の検討から明らかになろう。

本発明の前記および他の目的は本発明の方法により達成される。このプロセス発明には 2 つの主要特徴がある。その第 1 は  $\text{NH}_3$  および分子酸素に関する過剰のアルカンフィードの使用である。 $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$  パラフィンと  $\text{NH}_3$  および  $\text{O}_2$  との高い比率と組合せて使用される第 2 の特徴は触媒の組合せ、すなわち混合物、が使用されることであり、第 1 触媒組成物はパラフィンからの不飽和モノニトリルおよびオレフィンの形成の促進に殊に有効であり、第 2 触媒組成物は不飽和ニトリルへ

のオレフィンの転化の促進に殊に有効である。そのような混合物はこの組成物クレームの主題である。

本出願において「パラフィン」は非環式パラフィンを示す。

英國特許明細書第 1,336,135 号および第 1,336,136 号にはプロパンまたはイソブタンとアンモニアおよび酸素との高い比の使用が開示されているが、しかし単に単個アンモ酸化触媒が使用され、アクリロニトリルの収率は非常に劣る。米国特許第 3,860,534 号にはまた単に V および Sb 酸化物を含む触媒を用いたそのような高い比の使用が開示されている。しかし、触媒がか焼された後、それが水で 2~4 時間洗浄され、乾燥される労力を要する操作である。シャタロバ (Shatalova) ほかは、ネフテキニヤ (Neftekhiniya)、8、No. 4, 609~612 (1968) に大過剰のプロパンおよび 2 触媒 (その 1 つは 550 および 600 で脱水素特性を有する金属の酸化物と記載されている) の混合物を用いるプロパンと酸素

およびアンモニアとの反応を記載している。500°Cでわずかのアクリロニトリルが生成され、または生成されなかった。むしろ多量のプロピオニトリルおよびアクロレインが生成アクリロニトリル1モルについて作られた。プロパンのアクリロニトリルへの単流転化率は一般に2~4%であり、アクリロニトリルへの選択率は12~33%であった。

本プロセスにおいてプロパンアンモ酸化に適用したときに少量のプロピレンが流出物中の未反応プロパンに関連して生成される。プロパンとプロピレンとの和の量の8モル%までの量の、しかし通常6モル%より多くないプロピレンを含むプロパン流出物は本プロセスに対する基体フィードを構成することができる。一般に、プロセスに対するC<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>アルカンフィードは1種またはそれ以上のC<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>オレフィンを含むことができる。本アンモ酸化法に対するフィードのC<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>オレフィン含量は供給されたC<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>パラフィンとオレフィンとの和のモル数を基にしてそのよう

なオレフィン(類)0~8モル%を含むことができる、このフィードは任意の原料からであることができる。多量のC<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>オレフィンが基体パラフィンフィード中に存在できるけれども、普通の量は記載したとおりであり、通常のオレフィンはこのプロセスの反応域に供給された個々のパラフィンに相応するものである。

本発明の1観点によれば、C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>パラフィンを $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノニトリルにアンモ酸化する方法であって、反応域中で、前記パラフィンをアンモニア、分子酸素および、場合により不活性気体希釈剤との混合物で気相において、第1触媒組成物と第2触媒組成物との密接粒子混合物と接触させることを含み、反応域に対する前記フィードが2~16(通常3~7)の範囲内のパラフィン:NH<sub>3</sub>のモル比、および1~10(通常1.5~5)の範囲内のパラフィン対O<sub>2</sub>のモル比を持ち、前記第1触媒組成物が希釈剤/担体0~99重量%並びに実験式:

$$Bi_{\alpha} V_{\beta} L_{\gamma} M_{\delta} T_{\epsilon} O_x \quad \text{式(1)}$$

(式中、

LはK、C<sub>6</sub>、R<sub>1</sub>およびT<sub>2</sub>の1種またはそれ以上であり;

MはMo、W、Cr、Ge、Sb、Sn、P、PbおよびBの1種またはそれ以上であり;

TはZn、B、Nb、Ta、Re、Co、Ni、Cu、Mn、Tiおよび希土類の1種またはそれ以上であり、

$$a = 1 \sim 2.5$$

$$b = 1 \sim 5.0$$

$$\ell = 0 \sim 1, \text{通常 } 0 \sim 0.2$$

$$m = 0.1 \sim 2.0$$

$$t = 0 \sim 2.0 \text{ であり、}$$

xは触媒中の他の元素の酸化状態により決定され、

$$(a+b):(l+m+t) = 2.0 : 1 \sim 1 : 5$$

$$a:b = 1:5 \sim 5:1, \text{通常}$$

$$1:3 \sim 3:1 \text{ であり、}$$

$$Mo:V \text{ の原子比は } 0 \sim < 1.0 \text{ である)$$

により示される比率で酸素および陽イオン成分を有する触媒100~1重量%であり、前記第2触

媒組成物は希釈剤/担体0~99重量%並びに実験式:

$$Bi_{\alpha} Fe_{\beta} Mo_{\gamma} V_{\delta} D_{\epsilon} E_{\zeta} F_{\eta} G_{\eta} O_x \quad \text{式(2)}$$

(式中、

Dはアルカリ金属、S<sub>2</sub>、Agの1種またはそれ以上であり、

EはMn、Cr、Cu、Zn、Cd、Laの1種またはそれ以上であり、

FはP、As、Sb、Te、W、B、Sn、Pb、Seの1種またはそれ以上であり、

GはCo、Ni、アルカリ土類金属の1種またはそれ以上であり、

kは0.1~1.2、lは0.01~1.2、vは0~0.5、dは0~0.5、eは0~1.0、fは0~1.0、gは0~1.2であり、

$$v + k + l + d + e + f + g \leq 2.4 \text{ であり、}$$

xは存在する他の元素の原子価要件により決定される数である)

により示される比率で酸素および陽イオン成分を有する触媒100~1重量%であり、前記第1触

媒組成物と前記第2触媒組成物との前記混合物中の重量比が0.001～2.5の範囲内にある方法が提出される。

こゝに用いた「粒子混合物」という語は第1触媒組成物の固体粒子または細分片と第2触媒組成物の別個の異なる固体粒子との混合物を意味する。粒子はしばしば流動床反応器中で使用される大きさ、例えば約40～90ミクロンであるが、しかし、もちろん、より大きい粒子の触媒を固定または重力流れ触媒床中の使用に使用できる。

こゝに用いた「希土類」という語は原子番号57～71を意味する。

本方法中のそのすべての態様において、反応域に供給されるO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>との比は通常1～10（よりしばしば1～5）の範囲内にあり、不活性気体希釈剤とバラフィンとの比は通常0～5（よりしばしば0～3）の範囲内にある。

いずれの触媒組成物に対する希釈剤または担体も耐火性金属酸化物または混合物、例えば、シリカ、シリカーアルミナなど、である。

して存在することができ、それらの複合酸化物は触媒組成物を製造するための沈降またはアグロメレーション、乾燥およびか焼工程中に形成される。

本発明の方法はプロパンまたはイソブタンのアンモ酸化に特に有用である。

式(1)または式(2)の触媒組成物の製造において金属酸化物を混合することができ、あるいは別々に形成して次に混合し、あるいはその場に別々にまたは一緒に形成することができる。プロモーター酸化物は、便宜にはビスマス-鉄-モリブデンを基にした触媒中へ、か焼前にゲル中へ混合することによりまたはか焼前に炉乾燥ベース触媒中へ混合することにより組込ませる。プロモーター元素を組込む有用な方法はプロモーター元素の水溶性塩を選び、塩の水溶液を形成し、溶液をベース元素またはそれらの塩の溶液または懸濁液と混合することによる。場合により、プロモーター元素を、か焼したときに完成触媒中に元素の所望比を生ずる所望ベース元素との可溶性錯塩または化合物の使用により組込むことができる。

本発明の通常の実施において、式(1)の触媒に対する触媒担体／希釈剤は式(1)中に挙げられた元素の酸化物ではない。さらに、本発明の通常の実施において式(2)の触媒に対する触媒担体／希釈剤は式(2)中に挙げられた元素の酸化物ではない。

本発明の触媒組成物における触媒実験式(1)および(2)は、もちろん特定の化合物を意味せず、また元素が個々の酸化物の混合物として、あるいは複合酸化物または酸化物類として存在するか、あるいはどんな別個の結晶相または固溶体が存在できるかを示さない。同様に、担体または希釈剤としての一定の酸化物の名称例えば「シリカ」または「アルミナ」あるいはSiO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は単に無機酸化物触媒技術における慣例により、そのような名称はしばしば触媒技術において担体と考えられる化合物を示す。しかし、そのような名称は、包含される元素が実際に单一酸化物として存在することを意味しない。実際に、そのような元素はときどき式(1)または式(2)中に1つ、1つ以上、またはすべての元素との複合酸化物と

ビスマスは酸化物として、またはか焼で酸化物を生ずる塩として、触媒中へ導入することができる。最も好ましいものは触媒内に容易に分散され、熱処理で安定な酸化物を生ずる水溶性塩である。ビスマスの導入に最も好ましい塩は硝酸ビスマスである。

触媒中へ鉄成分を導入するために、か焼で酸化物を生ずる鉄の任意の化合物を用いることができる。他の元素と同様に、水溶性塩はそれらが触媒内に均一に分散できる容易さのために好ましい。硝酸第二鉄が最も好ましい。コバルトおよびニッケルは同様に導入される。

モリブデン成分を導入するために、任意の酸化モリブデン例えば二酸化物、三酸化物、五酸化物または三二酸化物を使用することができ；加水分解性または分解性モリブデン塩例えばハロゲン化モリブデンが一層好ましい。好ましい出発物質は七モリブデン酸アンモニウムである。

出発物質における他の変体は、殊に前記の好ましい物質が大規模製造の経済に適しないときに、

当業者に自ら浮かんでくるであろう。一般に、所望の触媒成分を含む任意の化合物を、それらが後記範囲内の温度に加熱するとその触媒の酸化物を生ずれば使用できる。

これらの触媒組成物は、目的触媒中の元素のすべてを含む水性スラリーを生成させるスラリー法により便宜に製造することができる。とにかく、触媒の元素をすべて含む溶液またはスラリーが形成される。次いでこれを蒸発させ、乾燥し、次いで生成物を分子酸素含有雰囲気例えれば空気中で、350～700℃または750℃、通常400～650℃でか焼する。か焼時間の長さは30分～12時間の範囲内にあることができるが、しかし満足な触媒組成物は通常そのような温度における1～5時間のか焼により得られる。か焼するまで組成物は触媒でなく、単に触媒活性が少ないかまたは活性のないプレキャタリストである。水以外の液体例えればC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコールもまたプレキャタリストスラリーの形成に使用できる。

本発明のアンモ酸化において、反応は気相で、

### 実施例 1

希硝酸に溶解した硝酸クロムおよび硝酸ビスマスを含む溶液を、熱湯に溶解したメタバナジン酸アンモニウムおよび七モリブデン酸アンモニウムを含む溶液と混合した。これにシリカゾルおよびアルミナゾルを加え、スラリーを熱板上で蒸発乾固した。乾燥物質を290℃/3時間、425℃/3時間および610℃/3時間で熱処理した。

触媒の組成は50%

Bi<sub>2</sub>W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>9</sub> + 25%SiO<sub>2</sub> + 25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。

### 実施例 2

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。シリカゾル、次にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えた。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ビスマス、マグネシウムおよびニッケルの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製したMo-Cr-Si溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加

バラフィン、アンモニアおよび分子酸素、並びに存在すれば不活性希釈剤の混合物を、便宜には触媒混合物の固定床、あるいは重力流れ床、流動床または高速輸送反応器方式で接触させることにより行なわれる。

反応に有用な不活性希釈剤の例はN<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>OおよびArである。

反応温度範囲は350℃から700℃まで変動できるが、しかし通常、430～520℃である。後者の温度範囲はアクリロニトリルへのプロパンアンモ酸化の場合に殊に有用である。

平均接触時間はしばしば0.01～10秒であることができるが、しかし通常0.02～10秒、より普通には0.1～5秒である。

反応の圧力は通常2～45psiaの範囲内にある。最もしばしば圧力は大気圧より多少高い。

本発明の以下の実施例は典型例であり、決して限定と解すべきではない。

290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。

次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成物は50% Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>4.5</sub>Fe<sub>2</sub>MnBiCr<sub>0.5</sub>Mo<sub>1.5</sub>O<sub>9</sub> + 50%SiO<sub>2</sub>であった。

### 実施例 3

実験組成、50%

Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>4.5</sub>Fe<sub>2</sub>MnCr<sub>0.5</sub>BiMo<sub>1.5</sub>O<sub>9</sub> + 50%SiO<sub>2</sub>を有する触媒を実施例2のように製造した。

### 実施例 4

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。シリカゾル、次いでCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えた。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ビスマス、マグネシウムおよびニッケルの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製したMo-Cr-Si溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加

熱した。

次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成は50%  
 $Mg_{1-x}Ni_xFe_xMnBiCr_{0.5}Mo_{1.5}O_x + 50\%SiO_2$ であった。

#### 実施例 5

$(NH_4)_4Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  69.92gを温水200ccに溶解した。40重量%シリカゾル222.27g、次いで $CrO_3$  3.0gを加えると橙色溶液が生じた。次いで $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  24.24gを熱板上で少量の水で溶解した。次いで記載順序で $Mn(NO_3)_2$  (水中50重量%溶液) 10.74g、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  14.55g、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  39.29gおよび $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  21.81gを加えると暗褐色溶液が形成された。後者の溶液を橙色溶液に加えると淡黄色スラリーが生じ、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまで定かくはん下に加熱し、次いでそれを120℃で乾燥し、次いで290℃で3時間および425℃で3時間加熱し、

であった。

#### 実施例 7

$(NH_4)_4Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  69.92gを温水200ccに溶解し、40重量%シリカゾル216.57gを加えて第1溶液を形成した。次いで $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  24.24gを熱板上で少量の水で溶解した。次いで挙げた順序で、 $Mn(NO_3)_2$  (水中50重量%溶液) 10.74g、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  14.55g、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  39.29gおよび $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  21.81gを加えると暗褐色溶液が形成された。後者の溶液を第1溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまで定かくはん下に加熱し、次いでそれを120℃で乾燥し、次いで290℃で3時間および425℃で3時間加熱し、次いで約20～35メッシュ大きさに粉碎した。次に触媒の一部を610℃で3時間加熱することによりか焼した。触媒組成は50重量%  
 $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_xMnBiMo_{1.5}O_x + 50\%SiO_2$

次に約20～35メッシュ大きさに粉碎した。次いで触媒の一部を610℃で3時間加熱することによりか焼した。触媒組成は50重量%  
 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_xMnBiCr_{0.5}Mo_{1.5}O_x + 50\%SiO_2$ であった。

#### 実施例 6

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。メタクタングステン酸アンモニウムを加え、次にシリカゾル、次いで $CrO_3$ を加えた。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ピスマス、コバルトおよびニッケルの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製した。

$Mo-Cr-Si$ 溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。

次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成は50%  
 $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_xBiMnCr_{0.5}Mo_{1.5}O_x + 50\%SiO_2$

担体であった。

#### 実施例 8

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。シリカゾル、次いで $CrO_3$ を加えた。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解させた。次いで順次マンガン、ピスマス、コバルトおよびニッケルの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製した。 $Mo-Cr-Si$ 溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。

次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成は50%  
 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_xMnBiCr_{0.5}Mo_{1.5}O_x + 50\%SiO_2$ であった。

#### 実施例 9

七モリブデン酸アンモニアを水に溶解した。メタクタングステン酸アンモニウムを加え、次いでシリカゾル、次に $CrO_3$ を加えた。硝酸鉄を熱板上

で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ビスマス、コバルトおよびニッケルの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製したMo-Cr-Si溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成は50%  $K_{0.05}Ni_{2.5}Co_{4.5}Fe_2MnBiCr_{0.5}Mo_{1.2}O_x + 50\% SiO_2$  であった。

#### 実施例 1 0

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。シリカゾル、次いで $CrO_3$ を加えた。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ビスマス、コバルト、ニッケルおよびカリウムの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製したMo-Cr-Si溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。

であった。

#### 実施例 1 2

組成、50%  $Fe_{0.6}Bi_{0.2}P_{1.2}Mo_{1.2}O_x + 50\% SiO_2$  を有する触媒を次のように製造した：

七モリブデン酸アンモニウム63.56gを水200mlに溶解した。この溶液に85%  $H_3PO_4$  4.15g、次いで40重量%シリカゾル248.85gを加えた。

別のビーカー中で硝酸第二鉄80gを約60℃の水約15mlで温した。次いでこの溶液に硝酸ビスマス61.12gを溶解した。生じた溶液をもう一方の混合物にかくはん下に徐々に加え、生じたスラリーをかくはん下に加熱して過剰の水を除去した。それがもうかくはんできなくなったらときに、それを約120℃で一夜乾燥し、290℃で3時間、次いで425℃で3時間乾燥した。それを20～35メッシュに粉碎篩別し、一部を610℃で3時間か焼した。

乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。

次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成物は50%  $K_{0.05}Ni_{2.5}Co_{4.5}Fe_2MnBiCr_{0.5}Mo_{1.2}O_x + 50\% SiO_2$  であった。

#### 実施例 1 1

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。シリカゾル、次いで $CrO_3$ を加えた。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ビスマス、コバルト、ニッケルおよびカリウムの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製したMo-Cr-Si溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまでかくはん下に加熱した。次いでそれを120℃で乾燥し、290℃で3時間および425℃で3時間加熱した。

次いで組成物を20～35メッシュに粉碎し、610℃で3時間加熱した。触媒組成物は50%  $K_{0.05}Ni_{2.5}Co_{4.5}Fe_2MnBiCr_{0.5}Mo_{1.2}O_x + 50\% SiO_2$

#### 実施例 1 3

組成、50%  $K_{0.05}Fe_{0.6}Bi_{0.2}P_{1.2}Mo_{1.2}O_x + 50\% SiO_2$  を有する触媒を次のように製造した：

七モリブデン酸アンモニウム63.56gを水200mlに溶解し、この溶液に85%  $H_3PO_4$  4.15g、次いで40重量%シリカゾル248.85gを加えた。

別のビーカー中で硝酸第二鉄80gを約60℃の水約15mlで温らせた。次いでこの溶液に硝酸ビスマス61.12g、次に $KNO_3$ の10重量%溶液1.52gを溶解した。生じた溶液をもう一方の混合物にかくはん下に徐々に加え、生じたスラリーをかくはん下に加熱して過剰の水を除去した。もうかくはんできなくなったらときにそれを約120℃で一夜乾燥し、290℃で3時間、次いで425℃で3時間乾燥した。それを20～35メッシュに粉碎篩別し、一部を610℃で3時間か焼した。

## 実施例 1 4

組成、 $50\% \text{Fe}_{0.6} \text{Bi}_{4.2} \text{P}_{1.2} \text{Mo}_{1.0} \text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$  を有する触媒を次のように製造した：

七モリブデン酸アンモニウム 52.97 g を水 20 ml に溶解した。この溶液に 8.5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  4.15 g を、次いで 40 重量% シリカゾル 227.26 g を加えた。

別のビーカーで硝酸第二鉄 80 g を約 60 °C の水 15 ml で温した。次いでこの溶液に硝酸ビスマス 61.12 g を溶解した。生じた溶液をもう一方の混合物にかくはん下に徐々に加え、生じたスラリーをかくはん下に加熱して過剰の水を除去した。それがもうかくはんできなくなったときにそれを約 120 °C で一夜乾燥し、290 °C で 3 時間、次いで 425 °C で 3 時間加熱した。それを 20 ~ 35 メッシュに粉碎篩別し、一部を 610 °C で 3 時間か焼した。

## 実施例 1 5

組成、 $50\% \text{Fe}_{0.6} \text{Bi}_{4.2} \text{P}_{1.2} \text{Mo}_{1.0} \text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$  を有する触媒を実施例 1 4 と同様に製造した。

## 実施例 1 7

七モリブデン酸アンモニウムを水に溶解した。シリカゾル、次いで  $\text{CrO}_3$  を加えた。シリカは 7.0% シリカゾルおよび 3.0% エーロシリル (Aerosil) 200 であった。硝酸鉄を熱板上で少量の水で溶解した。次いで順次マンガン、ビスマス、コバルトおよびニッケルの硝酸塩を加えて溶液を形成させ、それを前に調製した Mo-Cr-Si 溶液に加えるとスラリーが形成され、それを熱板上でそれが濃厚になり始めるまで加熱した。次いでそれを 120 °C で乾燥し、290 °C で 3 時間および 425 °C で 3 時間加熱した。

次いで組成物を 20 ~ 35 メッシュに粉碎し、610 °C で 3 時間か焼した。触媒組成は 50%  $\text{Ni}_{1.5} \text{Co}_{0.5} \text{Fe}_2 \text{MnBiCr}_{0.5} \text{Mo}_{1.2} \text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$  であった。

## 実施例 1 8

組成、 $50\% \text{BiVO}_4 + 25\% \text{SiO}_2 + 25\% \text{Al}_2\text{O}_3$  を有する触媒を次のように製造した：

希硝酸 (10%) に溶解した硝酸ビスマス

## 実施例 1 6

組成、 $50\% \text{Fe}_{0.6} \text{Bi}_{4.2} \text{P}_{1.2} \text{Mo}_{1.0} \text{W}_2\text{O}_x + 50\% \text{SiO}_2$  を有する触媒を次のように製造した：

七モリブデン酸アンモニウム 52.97 g を水 200 ml に溶解した。次いでメタタングステン酸アンモニウム (8.5%  $\text{WO}_3$ ) 16.37 g を、次いで 8.5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  4.15 g、次に 40 重量% シリカゾル 262.03 g を加えた。

別のビーカーで硝酸第二鉄 80 g を約 60 °C の水約 15 ml で温した。次にこの溶液に硝酸ビスマス 61.12 g を溶解した。生じた溶液をもう一方の混合物にかくはん下に徐々に加え、生じたスラリーをかくはん下に加熱して過剰の水を除去した。それがもうかくはんできなくなったときに、それを約 120 °C で一夜乾燥し、290 °C で 3 時間、次いで 425 °C で 3 時間加熱した。それを 20 ~ 35 メッシュに粉碎篩別し、一部を 610 °C で 3 時間か焼した。

37.4 g を、熱湯に溶解したメタバナジン酸アンモニウム 9.0 g に加えた。これにシリカゾル 31.2 g およびアルミナゾル 62.5 g を加え、生じたスラリーを次いで実施例 1 7 におけるように処理した。

## 実施例 1 9

希硝酸に溶解した硝酸ビスマスを、熱湯中に溶解したメタバナジン酸アンモニウムおよび七モリブデン酸アンモニウムを含む溶液と混合した。これにシリカゾルおよびアルミナゾルを加え、スラリーを熱板上でほとんど乾固するまで蒸発させた。乾燥物質を 290 °C で 3 時間、425 °C で 3 時間熱処理し、20 ~ 35 メッシュに粉碎篩別し、610 °C で 3 時間加熱した。触媒の組成は 50%  $\text{BiV}_{0.7} \text{Mo}_{1.0} \text{O}_x + 25\% \text{SiO}_2 + 25\% \text{Al}_2\text{O}_3$  であった。

## 触媒混合物の組成

## 混合物 A

これは実施例 6 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物であ

る。

#### 混合物 B

これは実施例 4 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 C

これは実施例 7 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 D

これは実施例 8 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 E

これは実施例 9 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 F

これは実施例 5 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物であ

る。

#### 混合物 L

これは実施例 12 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 M

これは実施例 16 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 N

これは実施例 11 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 O

これは実施例 2 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 P

これは実施例 17 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物で

る。

#### 混合物 G

これは実施例 14 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 H

これは実施例 15 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 I

これは実施例 3 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 J

これは実施例 13 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 混合物 K

これは実施例 10 および実施例 1 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物で

ある。

#### 混合物 Q

これは実施例 4 および実施例 18 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

#### 実施例 R

これは実施例 4 および実施例 19 の触媒の、前者に対する後者の重量比 0.15 を有する混合物である。

表 1 に要約した以下の実施例のアンモ酸化試験において、触媒の混合物は管形 3/8 インチ I.D. ステンレス鋼固定床反応器中にある。個々の触媒の混合物を作るために 2 触媒組成物のそれぞれの所望重量をガラス瓶中に入れて均一に分散するまでふりませた後所望量の触媒混合物を反応管中に置いた。反応器は予熱脚を備え、温度制御融解塩浴中に浸漬される。気体フィード成分は物質流制御器により計量され予熱脚を通して反応器の底部へ送られる。水はシリングポンプを用いて予熱脚の上部で隔膜を通して導入される。フィードは、

より長い予備運転時間が示されなければ、生成物の捕集前に1時間の予備運転の間触媒に供給され；各実施例の運転は30～60分間維続し、その間生成物が分析のために捕集される。表1に示されるアンモ酸化試験におけるプロパン：

$\text{NH}_3$  :  $\text{O}_2$  :  $\text{H}_2$  :  $\text{O}$  のモル比は 5 / 1 / 2 / 1 であった。

表1中の実施例36は比較試験であって本発明の実施例ではなく、また触媒混合物Qも本発明の実施例ではない。

実施例	触媒	温度	C <sub>3</sub> ↑	カルボン酸化率	プロパン:モル比			%選択性			カルボン酸化率		
					(4)	AN <sub>1</sub>	AN <sub>2</sub>	AN <sub>3</sub>	AN <sub>4</sub>	AN <sub>5</sub>	AN <sub>6</sub>	AN <sub>7</sub>	AN <sub>8</sub>
20(5)	A	470	1.7	11.8	6.7	1.0	7.7	0.9	7.5	56.6	65.3	63.9	
21(5)	B	470	1.5	12.3	7.5	0.7	8.2	0.8	7.3	61.0	66.6	67.3	
22(6)	C	470	2.2	12.6	6.8	0.7	7.5	1.2	7.9	53.6	58.8	62.8	
23	D	470	1.5	11.5	6.3	0.4	6.7	1.0	7.3	54.7	58.2	63.9	
24(7)	E	470	1.6	11.4	6.2	0.6	6.8	1.0	7.1	54.4	59.3	62.9	
25(6)	F	470	1.4	10.7	5.9	0.7	6.6	1.6	7.5	55.6	62.3	70.4	
26(1)(8)	G	470	1.6	12.4	6.6	1.3	7.9	0.6	7.2	53.1	63.7	58.1	
27(1)(7)	H	470	1.6	10.8	5.3	0.9	6.2	0.6	5.9	49.1	57.9	55.2	
28	I	470	1.6	11.6	6.5	0.6	7.1	1.0	7.5	55.5	60.4	64.0	
29(1)(8)	J	470	1.5	10.0	4.9	0.7	5.6	0.8	5.7	49.2	56.1	56.9	
30(7)	K	470	1.5	12.9	6.5	0.7	7.2	0.9	7.4	50.5	56.0	57.6	
31(1)(9)	L	470	1.5	10.3	5.4	0.7	6.1	0.6	6.0	52.3	58.9	58.6	
32(1)(9)	M	470	1.6	11.0	5.5	1.2	6.7	1.0	6.5	49.5	60.3	58.3	
33(5)	N	470	1.5	10.7	6.2	0.6	6.8	1.0	7.2	57.5	63.5	66.5	
34(6)	O	470	1.4	11.3	6.4	0.5	6.9	0.8	7.2	56.7	61.2	64.1	
35(7)	P	470	1.7	11.7	6.4	0.5	6.9	1.1	7.5	54.5	58.8	63.8	
36	Q	470	1.6	8.2	3.0	0.3	3.3	0.6	3.6	36.2	40.1	42.9	
37	R	470	1.6	6.7	3.9	0.3	4.2	0.5	4.4	59.1	64.2	66.3	

- (1) 触媒混合物は予備運転前に  $\text{NH}_3$  で、470℃で15分間還元した。
- (2) ANはアクリロニトリルである。
- (3)  $\text{C}_3$  = プロピレンである。
- (4) 接触時間、秒。
- (5) 分析のための生成物を捕集する前にフィードを72時間反応器に供給した。
- (6) 分析のための生成物を捕集する前にフィードを48時間反応器に供給した。
- (7) 分析のための生成物を捕集する前にフィードを24時間反応器に供給した。
- (8) 分析のための生成物を捕集する前にフィードを96時間反応器に供給した。
- (9) 分析のための生成物を捕集する前にフィードを216時間反応器に供給した。

当業者に明らかなように、本発明の種々の改変を前記開示および論譲にてらして開示の精神および範囲から、または特許請求の範囲から逸脱することなく行なうかまたは追随することができる。

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 廷内整理番号  
C 07 C 255/26 7327-4H  
// C 07 B 61/00 300

優先権主張 ③1988年6月9日③米国(US)③204475  
⑦発明者 ジエイムズ フランク アメリカ合衆国 オハイオ州 44143 ヴィレッジ オブ  
                  プラッジル ジュニ メイフィールド エントリー パーク ドライヴ  
                  ア 916  
⑦発明者 マーク アントニー アメリカ合衆国 オハイオ州 44107 レイクウッド ウ  
                  トフト エスト クリフトンロード 1511